

0719546-1



На правах рукописи

ЗВЕРЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИСЛАВОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИОЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ФОСФОРА С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ У
АТОМА СЕРЫ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена в лаборатории металлоорганического синтеза
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН.

Научные руководители: доктор химических наук,
член корреспондент РАН
О.Г. Синяшин
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
В.А. Милкоков

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Я.А. Левин
доктор химических наук, профессор
А.Н. Ведерников

Ведущая организация: Институт металлоорганической химии
им. Г.А.Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Защита состоится "15" декабря 2000 года в 14 часов на
заседании диссертационного Совета К 053.29.02 по химическим наукам в Ка-
занском государственном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская,
18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан "14" ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.Р. Федотова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947929

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Исследования в области тиозфиров кислот трехвалентного фосфора в последние два десятилетия существенно расширились. В этот период были открыты новые классы и типы этих соединений, накоплен богатый синтетический материал на основе принципиально новых реакций с их участием. Однако тиозфиры кислот трехвалентного фосфора с металлоорганическим заместителем у атома серы были до настоящего времени практически неизвестны. В связи с этим представляло интерес изучить влияние металлоорганического фрагмента на структуру и реакционную способность металлоорганических тиозфиров кислот трехвалентного фосфора. Наличие в металлоорганических тиозфирах атомов фосфора и серы, имеющих неподеленные электронные пары, позволяет создать подходы к получению полиядерных комплексов в реакциях с другими металлоорганическими соединениями. В то же время металлоорганический фрагмент в тиозфирах кислот трехвалентного фосфора вносит специфику в их химические свойства, что можно использовать в дальнейших химических превращениях.

Наиболее яркими и хорошо изученными металлоорганическими соединениями являются так называемые “ценовые” комплексы - ферроцен, цимантрен и т.п., которые нашли широкое применение как реагенты энантиоселективного синтеза, в том числе и природных соединений. Очевидно, что синтез и исследование тиозфиров кислот трехвалентного фосфора, содержащих в качестве заместителей у атома серы ферроценильный или цимантренильный фрагмент, может стать основой для создания новых типов катализаторов органических реакций, в том числе и для асимметрического синтеза. Учитывая, что каталитические свойства производных трехвалентного фосфора во многом зависят от их пространственной структуры, представляет интерес исследовать изменения геометрии молекулы тиозфиров кислот трехвалентного фосфора при введении металлоорганического фрагмента к атому серы.

Целью настоящей работы является получение новых тиозфиров кислот трехвалентного фосфора, содержащего цимантренильный или ферроценильный фрагмент у атома серы; установление их структур и сравнение с органическими тиозфирами кислот трехвалентного фосфора, а так же изучение их химических свойств, прежде всего в реакциях комплексообразования с полусэндвичевыми карбонильными соединениями марганца и хрома.

Научная новизна. Установлено, что фосфорилирование хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора ферроценил-, цимантренил- меркаптанов или их меркаптидов лития приводит к образованию новых тиозфиров фосфонистой и фосфинистой кислот с ферроценильным и цимантренильным заместителем у атома серы.

Разработан общий метод получения металлоорганических тритиофосфитов на основе взаимодействия металлоорганических дисульфидов с элементарным (белым) фосфором. В отличие от органических тиозфиров кислот P^{III} тритимантренилтритиофосфит в кристалле имеет необычную конфигурацию с

цис-, гош- и транс- расположением цимантренилтиогрупп относительно неподеленной пары фосфора.

Исследована реакция цимантрена с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора, содержащих металлоорганический фрагмент у атома серы, установлено, что она приводит к образованию биядерных серосодержащих парамагнитных комплексов марганца.

Показано, что при взаимодействии аренхромтрикарбониллов с металлоорганическими и органическими тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора в условиях «непрямого» фотохимического замещения карбонильной группы происходит образование новых производных ареновых комплексов хрома со связью фосфор-хром. Согласно расчетам методом функционала плотности комплексы хрома с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора с координацией хрома по фосфору стабильнее, чем с координацией хрома по сере, а энергия связи фосфор-хром значительно превосходит энергию связи сера-хром.

Практическая значимость работы. Полученные результаты расширяют представления о химии тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора. Разработка удобных методов синтеза тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с металлоорганическим заместителем у атома серы является основой для получения большого числа полиядерных комплексов и кластеров и создания на их основе катализаторов органических реакций.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на XI Международной конференции по химии соединений фосфора (Казань, 1996 г.), XVIII Международной конференции по металлоорганической химии (Мюнхен, Германия, 1998), 5-ой Международной конференции по химии гетероатомных соединений (Лондон, Канада, 1998), 2-ой Всероссийской конференции по квантовой и вычислительной химии (Новгород, 2000), 19-международной конференции ИЮПАК по металлоорганической химии (Шанхай, Китай 2000).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 4 докладов.

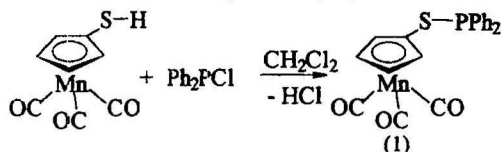
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 116 страницах печатного текста, содержит 8 таблиц и 8 рисунков. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (134 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Методы получения тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с металлоорганическим заместителем у атома серы.

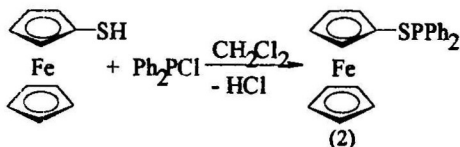
К настоящему времени наиболее доступным и простым является следующий метод получения тиозфиров кислот трехвалентного фосфора: фосфорилирование меркаптанов и меркаптидов щелочных металлов хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора. Получать полные симметричные тиозфиры фосфористой кислоты можно также путем взаимодействия элементарного фосфора с меркаптанами и дисульфидами. Одним из наиболее распространенных методов получения тиозфиров кислот трехвалентного фосфора является взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с меркаптанами. Значительно упрощает процесс получения и выделения тиофосфинитов проведение реакции соответствующих хлорфосфинов с меркаптанами в растворе хлористого метилена в отсутствие оснований.

Нами установлено, что при взаимодействии цимантренилмеркаптана с дифенилхлорфосфином в кипящем хлористом метилена происходит образование S-цимантренилдифенилтиофосфинита (1) - первого представителя ациклических металлоорганических тиозфиров, который был выделен нами в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии с 70% выходом:



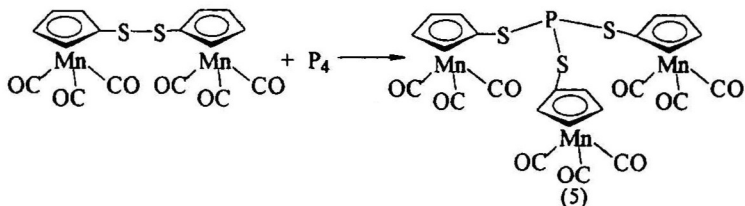
Структура соединения (1) была доказана совокупностью методов ЯМР ^1H , ^{31}P , ИК – спектроскопии, состав подтвержден масс-спектрометрией.

Используя эту же методику, нам удалось по реакции дифенилхлорфосфина с ферrocенилмеркаптаном в хлористом метилена синтезировать S-ферrocенилдифенилтиофосфинит (2) в виде темно-оранжевого порошка:



Структура соединения (2) была подтверждена методами ЯМР ^1H , ^{31}P - спектроскопии, а состав - данными элементного анализа.

Вместе с тем взаимодействие фенилди-хлорфосфина с цимантренилмеркаптаном протекает неоднозначно. В аналогичных условиях происходит образование двух продуктов S-цимантренилдифенилхлортиофосфонита (3) и S,S-дицимантренилдифенилдитиофосфонита (4):



В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается один синглет в области 128 м.д., что практически совпадает со значением химического сдвига на ядрах фосфора трифенилтритиофосфита (131 м.д.).

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.1) структура трицимантренилтритиофосфита асимметрична. Все три цимантренилигруппы имеют разную ориентацию по отношению к неподеленной электронной паре фосфора: цис- с торсионным углом -7.2° , гош- с торсионным углом -31.0° и транс- с торсионным углом -178.1° . Асимметричная конформация трицимантренилтритиофосфита проявляется и в неравенстве геометрических параметров. Валентный угол у атома серы S1 (104.6°) почти на семь градусов увеличен по сравнению с валентными углами у двух других атомов серы из-за стерического расталкивания между цикlopentadiенильным кольцом (C11-C15) и атомом серы S2. В кристаллах трицимантренилтритиофосфита также наблюдаются слабые межмолекулярные взаимодействия с участием атомов

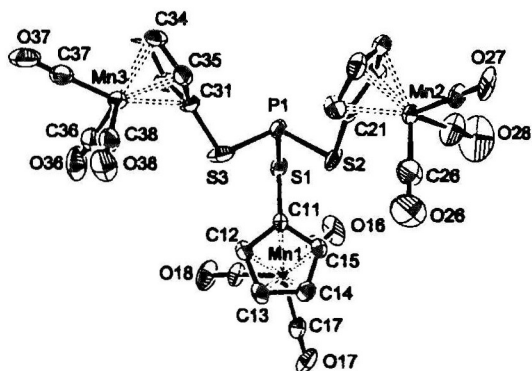


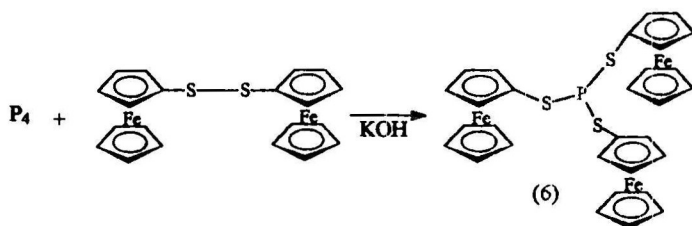
Рис.1. Структура трицимантренилтритиофосфита (5)

водорода цикlopentadiенильного кольца при Mn1 одной молекулы с кислородами карбониллов при Mn2 и Mn3 другой. Отметим что атом фосфора пространственно сильно экранируется цикlopentadiенильными кольцами. Цис-конформация является уникальной для тиофосфитов; она не наблюдалась ранее ни в жидкой, ни в газовой фазах, ни в кристаллах. Так трифенилтритиофосфит в кристалле

имеет пропеллерную структуру симметрии C_3 с гош-, гош-, гош-ориентацией фенилтиогрупп относительно неподеленной пары фосфора.

При взаимодействии диферроценилдисульфида с элементарным фосфором в ацетоне при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств КОН был впервые получен триферроценилтритиофосфит в виде темно-оранжевых кристаллов. Структура триферроценилтритиофосфита (6) была до-

казана методами ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а состав подтвержден данными элементного анализа.



В спектре ЯМР ^{31}P для соединения (6) наблюдается сигнал 131 м.д., что близко по значению к химическому сдвигу на ядрах фосфора трифенилтрифосфита (132 м.д.).

В спектре ПМР соединения (6) (рис. 2) протоны незамещенных колец прописываются синглетным сигналом (δ 3.93 м.д.), а протоны замещенных циклопентадиенильных колец в спектре представляют собой два триплета спиновой системы AA'XX' (δ 3.92 и 4.54 м.д.), константы спин-спиновой взаимодействия которой малы по значению и почти равны, а спектр вырождается в два триплета.

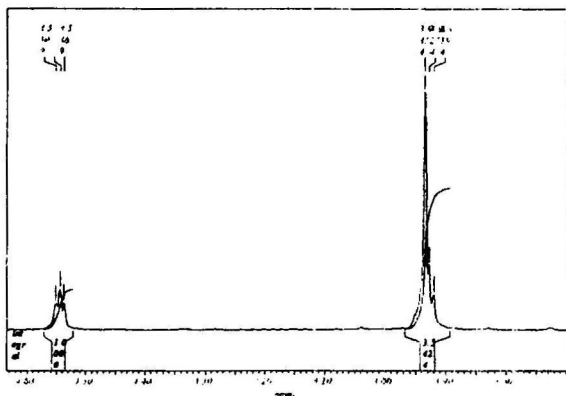


Рис. 2. Спектр ПМР триферроценилтрифосфита (6)

По данным РСА (рис. 3) установлено, что молекула триферроценилтрифосфита в кристалле имеет гош, гош, транс ориентацию ферроценилтиогрупп относительно неподеленной электронной пары фосфора. При этом ферроценильный заместитель при S_3 , находящийся в транс-положении относительно НЭП атома фосфора, испытывает значительные стерические взаимодействия с двумя остальными атомами серы, что приводит к увеличению валентного угла при S_3 до 106.8° .

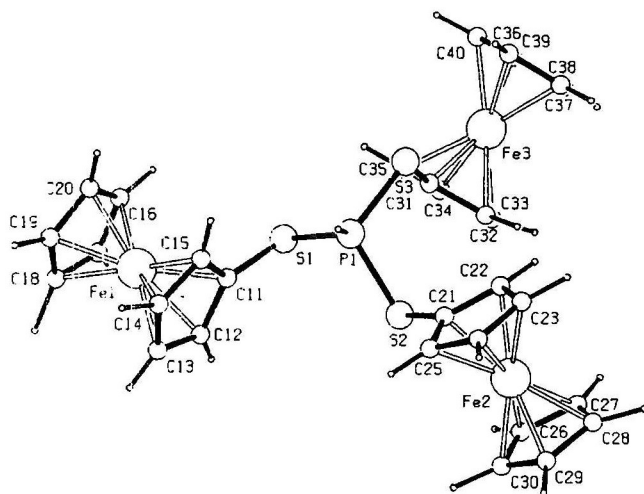
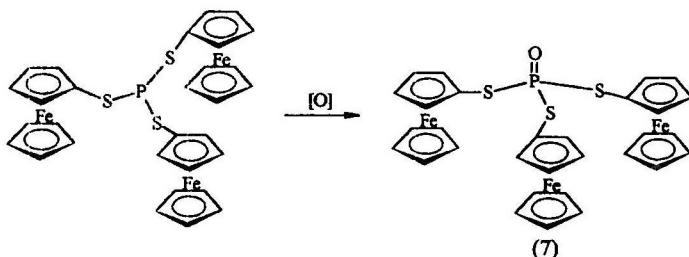


Рис. 3. Структура триферроценилтритиофосфита (6)

Для того, чтобы проследить изменение конформации при увеличении координационного числа атома фосфора молекулы, нами была предпринята попытка исследовать структуру тритиофосфатов с металлоорганическим заместителем у атома серы. Так при кипячении в бензоле на воздухе триферроценилтритиофосфита нами был получен триферроценилтритиофосфат, очищенный путем перекристаллизации и охарактеризованный совокупностью методов ЯМР ^1H , ^{31}P -спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.



По данным РСА (рис.4) установлено, что в отличие от триферроценилтритиофосфита в молекуле триферроценилтритиофосфата не наблюдается стерического взаимодействия ферроценильного фрагмента с двумя другими атомами серы, поэтому молекула триферроценилтритиофосфата принимает классическую пропеллерную структуру симметрии C_3 с гош-, гош-, гош- ориентацией ферроценилтиогрупп по отношению к двойной связи $\text{P}=\text{O}$.

Соответственно длины связей P-S, а также валентные углы у атомов серы равны в пределах экспериментальных погрешностей.

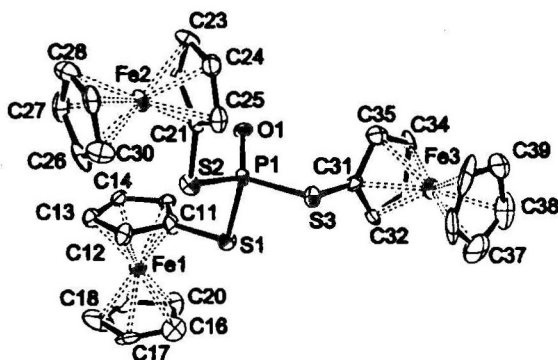


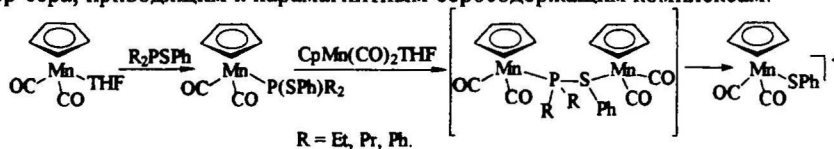
Рис. 4. Структура трифероценилтритиофосфата (7)

Вместе с тем попытка аналогично окислить трицимантренилтритиофосфит оказалась безуспешной. Такую высокую стабильность трицимантренилтритиофосфита можно связать с полученными данными рентгеноструктурного анализа о сильном экранировании атома фосфора цимантренильными фрагментами.

Таким образом, полученные результаты открывают пути создания нового поколения тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора, содержащих металлоорганический фрагмент у атома серы, а также синтеза на их основе неизвестных ранее гомо- и гетероядерных полиметаллических комплексов переходных металлов и кластеров.

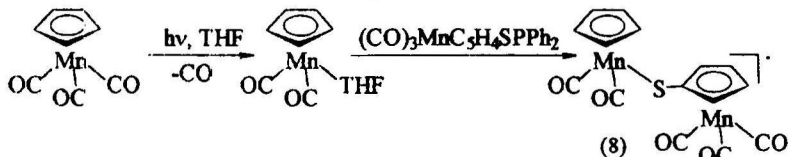
2. Комплексообразующие свойства тиоэфиров кислот P(III) с металлоорганическим фрагментом у атома серы.

Ранее было установлено, что взаимодействие тиокислот трехвалентного фосфора с цимантреном протекает с образованием как комплексов с координацией марганца по атому фосфора, так и гомолитическим разрывом связи фосфор-сера, приводящим к парамагнитным серосодержащим комплексам.



Поэтому представляло интерес исследовать взаимодействие цимантрена с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора, содержащими металлоорганический фрагмент у атома серы.

Установлено, что при взаимодействии S-цимантренилдифенилтиофосфинита с цимантреном в условиях «непрямого» фотохимического замещения карбонильной группы происходит образование цикlopentadiенил(дикарбонил)(S-тиоцимантренил)марганца – первого представителя биядерных серосодержащих парамагнитных комплексов марганца:

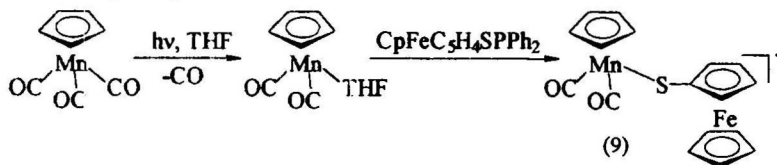


Соединение (8) было выделено методом колоночной хроматографии и очищено путем перекристаллизации из гексана при температуре -78°C в виде темно-фиолетовых кристаллов, а его структура была доказана совокупностью методов ИК (ν_{CO} , cm^{-1} : 1939, 1950, 1999, 2023), ЭПР (секстет g 2.0032, A_{Mn} 53.5 Э) спектроскопии, а состав подтвержден данными масс-спектрометрии.

Наличие одной константы сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПР говорит о том, что делокализации несвязанного электрона между двумя атомами марганца не происходит.

Вместе с тем следует отметить, что при взаимодействии трицимантренилтритиофосфита с тетрагидрофурановым комплексом цимантрена серосодержащие парамагнитные комплексы марганца (8) не образуются.

По аналогичной схеме из S-ферроценилдифенилтиофосфинита и цимантрена нами также был впервые получен цикlopentadiенил(дикарбонил)(S-ферроцентил)марганец – гетеробиядерный парамагнитный серосодержащий комплекс марганца. Его структура также была доказана совокупностью методов ИК (ν_{CO} , cm^{-1} : 1935, 1989), ЭПР спектроскопии (секстет g 2.0095, A_{Mn} 53.5 Э), масс-спектрометрии.



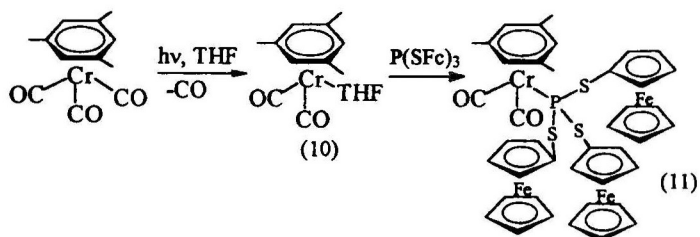
Обращает на себя внимание тот факт, что ЭПР спектры соединений (8) и (9) практически идентичны и совпадают с ЭПР спектром цикlopentadiенил(дикарбонил)(S-фенил)марганца, полученного ранее при взаимодействии цимантрена с S-фенилдифенилтиофосфинитом

Таким образом, нами впервые синтезированы биядерные серосодержащие парамагнитные комплексы переходных металлов на основе взаимодействия цимантрена с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора, содержащими металлоорганический фрагмент у атома серы.

В продолжение исследований представляло интерес выяснить как влияет изменение природы металла на комплексообразующие свойства тиоэфиров кислот P(III) с металлоорганическим заместителем у атома серы. Для этого мы обратились к аренхромтрикарбонилам, являющимися изоlobalьными аналогами циклопентадиенилмарганецтрикарбонила и обладающими сходной геометрией. Отметим, что взаимодействие аренхромтрикарбониллов с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора до наших работ изучено не было.

Установлено, что метод «прямого» фотохимического замещения карбонильных групп тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора, заключающийся в облучении УФ-светом смеси аренхромтрикарбонила и фосфорного лиганда в углеводородах (гексан, бензол), не позволяет получить соответствующие фосфорсеросодержащие производные аренхромтрикарбониллов из-за быстро протекающих процессов деструкции продуктов реакции.

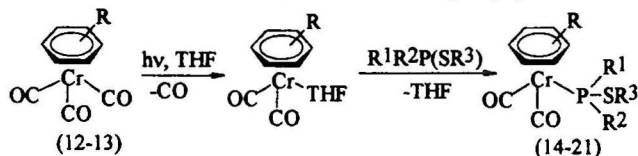
Поэтому для замещения карбонильной группы в аренхромтрикарбонилах нами был выбран метод «непрямого» фотохимического замещения карбонильной группы. Используя данный способ, нам удалось получить гетеробиядерный комплекс мезитилен(триферроденилтрифтиофосфита)хромдикарбонила.



Его структура была доказана методами ЯМР ^{31}P и ИК спектроскопии. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается один сигнал с химическим сдвигом 189 м.д., смещенный в область слабых полей относительно сигнала свободного лиганда на величину 68 м.д., что свидетельствует о координации атома металла с атомом фосфора. В ИК спектре, в области колебаний карбонильных групп имеются две полосы симметричных и несимметричных колебаний карбонильной группы 1863 см^{-1} и 1905 см^{-1} , смещенных относительно полос колебаний карбонильной группы незамещенных аренхромтрикарбониллов на величину 23 см^{-1} и 35 см^{-1} соответственно. По данным ЭПР спектроскопии образования парамагнитных комплексов с координацией по атому серы, как в случае реакций тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с цимантеном, не происходит.

Методом «непрямого» фотохимического замещения была предпринята попытка заместить карбонильную группу мезитиленхромтрикарбонила на трицимантренилтрифтиофосфит. Но из реакционной смеси удалось выделить только исходные соединения. Этот факт еще раз свидетельствует о низкой реакционной способности атома фосфора в трицимантренилтрифтиофосфите.

Для сравнения и более детального изучения реакций комплексообразования аренхромтрикарбониллов с тиопроизводными кислот трехвалентного фосфора было изучено поведение известных ранее органических тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с аренхромтрикарбонилами. Используя метод «непрямого» фотохимического замещения, нам удалось синтезировать ряд новых производных аренхромтрикарбониллов (14-21), содержащих в качестве одного из лигандов тиозфиров кислот трехвалентного фосфора.



12: R = H; 13: R = 1,3,5 - Me₃

14: R = H, R¹ = R² = SPr-i, R³ = i-Pr-i; 15: R = 1,3,5 - Me₃, R¹ = R² = SPr-i, R³ = i-Pr-i;

16: R = H, R¹ = R² = SPh, R³ = Ph; 17: R = 1,3,5 - Me₃, R¹ = R² = SPh, R³ = Ph;

18: R = H, R¹ = R² = Ph, R³ = Et; 19: R = 1,3,5 - Me₃, R¹ = R² = Ph, R³ = Et;

20: R = H, R¹ = Ph, R² = SEt, R³ = Et; 21: R = 1,3,5 - Me₃, R¹ = Ph, R² = SEt, R³ = Et

Соединения (14-21) были выделены из реакционной смеси в индивидуальном виде и очищены методами колоночной хроматографии. Выхода конечных продуктов составляли 60-70%. В результате были получены темно-оранжевые кристаллы или масла, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и устойчивые длительное время на воздухе, но разлагающиеся при хранении в растворах. Строение полученных комплексов хрома (14-21) было доказано совокупностью методов ЯМР ¹H, ³¹P, ИК спектроскопии (таблица 1) и PCA. Состав подтвержден данными элементного анализа.

Таблица 1.

Спектральные характеристики аренхромтрикарбониллов и комплексов на их основе.

№ соединения.	R	L	$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$ гексан	$\delta_{\text{P}}, \text{м.д.} (\Delta\delta)$
12	H	CO	1922, 1992	-
13	1,3,5-Me ₃	CO	1907, 1978	-
14	H	P(SPr-i) ₃	1890, 1940	147 (45)
15	1,3,5-Me ₃	P(SPr-i) ₃	1865, 1908	144 (43)
16	H	P(SPh) ₃	1895, 1959	180 (49)
17	1,3,5-Me ₃	P(SPh) ₃	1870, 1910	177 (46)
18	H	Ph ₂ PSEt	1885, 1945	129 (102)
19	1,3,5-Me ₃	Ph ₂ PSEt	1860, 1908	125 (98)
20	H	PhP(SEt) ₂	1892, 1943	140(65)
21	1,3,5-Me ₃	PhP(SEt) ₂	1870, 1910	135(60)

По данным РСА в случае мезитилентрифенилтриитофосфитхромдикарбонила (17) атом хрома имеет координационное окружение типа «фортепианной табуретки» с тремя ножками, характерное для полусэндвичевых комплексов переходных металлов. Структура трифенилтриитофосфитного лиганда в комплексе (17) асимметрична. Конформации всех фенилтио групп относительно направления связи Cr - P различны: цис- ($P-S^3$), гош- ($P-S^1$), транс- ($P-S^2$).

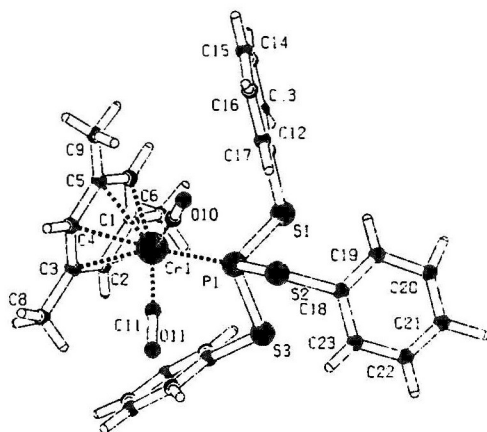
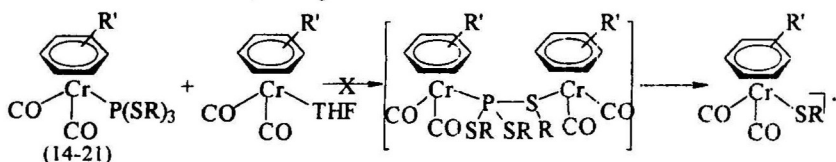


Рис. 5. Структура мезитилентрифенилтриитофосфитхромдикарбонила (17)

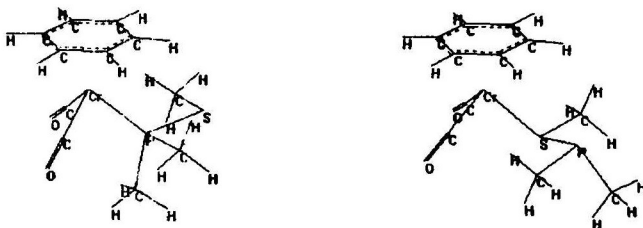
Следует отметить, что цис-ориентация фенилтио группы - уникальный случай реализации такой конформации, поскольку ни для одного из изученных ранее тиопроизводных кислот фосфора как с координационной связью фосфор-металл, так и в органических производных четырехкоординированного фосфора, цис-конформация не наблюдалась. Так по данным РСА в кристалле циклопентадиенилдикарбонилтрифенилтриитофосфитамарганца наблюдается гош-, гош-, транс- и гош-, гош-, гош-ориентации фенилтиогрупп относительно связи марганец-фосфор.

По данным ЭПР спектроскопии при взаимодействии тиозэфиров кислот Р(III) с аренхромтрикарбонилами не происходит образования серосодержащих нечетноэлектронных комплексов хрома, как это было показано для изолабильного аналога цимантрена.



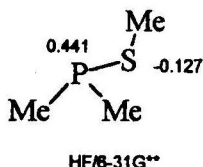
Исходя из данных РСА, можно было бы предположить, что координации атома серы с вторым металлоорганическим фрагментом не происходит вследствие стерических факторов, атом серы S^2 пространственно экранируется атомом кислорода O^{10} карбонильной группы ($S^2 \dots O^{10}$ 3.04 Å), а атомы S^3 и S^1 экранируются фенильным заместителем при S^2 .

Для теоретической интерпретации полученных результатов о предпочтительности координации хрома по фосфору и предположения о роли $d_\pi(Cr)-\sigma^*_{P-S}$ взаимодействия в комплексах были проведены квантово-химические расчеты строения ряда свободных лигандов и комплексов бензолхромтрикарбониллов на их основе. Расчеты выполнены полутемпирическим методом PM3(d) с включением в базис d-орбиталей хрома по программе, предоставленной С.К.Игнатовым, и неэмпирическим методом функционала плотности (DFT) по программе, предоставленной Д.Н. Лайковым. На примере PMe_2SMe рассмотрены строение и теплоты образования комплексов с координацией металла по фосфору и по сере $C_6H_6Cr(CO)_2SMePMe_2$. Пространственные структуры этих комплексов, оптимизированные методом DFT, показаны ниже. Наиболее стабильной конформацией как лиганда PMe_2SMe , так и комплекса $C_6H_6Cr(CO)_2PMe_2SMe$ в газовой фазе является гаусс-конформация связи S-C не-поделенной пары фосфора.



Оба квантово-химических метода свидетельствуют о предпочтительности координации металла по фосфору и близким величинам энергии связи металл-лиганд $D(Cr-L)$. Согласно расчетам комплекс $C_6H_6Cr(CO)_2PMe_2SMe$ стабильнее комплекса $C_6H_6Cr(CO)_2SMePMe_2$ на 5.44 ккал/моль по методу PM3(d) и 16.35 ккал/моль по методу DFT.

Согласно расчетам методом PM3(d) тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора обладают высокой склонностью к комплексообразованию благодаря проявлению $d_\pi(Cr)-\sigma^*_{P-S}$ взаимодействия. С увеличением числа тиоэфирных групп энергия $D(Cr-L)$ значительно возрастает, от 48.15 для PMe_2SMe до 103.06 (ккал/моль) для $P(SMe)_3$. Широкий интервал вычисленных величин энергии связи металл-лиганд $D(Cr-L)$ позволяет предположить, что метод PM3(d) завышает роль донорно-акцепторного взаимодействия $d_\pi(Cr)-\sigma^*$ в рассматриваемом ряду комплексов. Непосредственно для комплекса $C_6H_6Cr(CO)_3$ погрешность оценки теплоты образования также достаточно велика (28.9 ккал/моль).



Как полуэмпирический метод PM3, так и неэмпирические методы молекулярных орбиталей приводят к положительному заряду на атоме фосфора и отрицательному заряду на атоме серы. Согласно расчету PMe_2SMe_3 на уровне HF/6-31G** заряды на атомах фосфора и серы составляют 0.441 и -0.127 ед. электрона. Метод PM3 дает для этого соединения величины зарядов на фосфоре и сере 0.377 и -0.249, для $\text{PMe}(\text{SMe})_2$ 0.373 и -0.215 и для $\text{P}(\text{SMe})_3$ 0.298 и -0.215, соответственно. В комплексе $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ заряд на хrome -0.474. Кулоновское отталкивание отрицательных зарядов на атомах хрома и серы может являться одним из факторов, который затрудняет образование соответствующих комплексов и радикалов со связью сера-хром. Согласно расчетам образование комплексов со связью Cr-P приводит к переносу электронной плотности с хрома на серу, что дополнительно снижает способность серы к комплексообразованию.

Более объективные данные об относительной стабильности комплексов с координацией хрома по фосфору или сере и энергиях связи хром-лиганд дает метод теории функционала плотности. Согласно расчету и в соответствии с экспериментальными данными замена карбонильной группы на фосфор и серу содержащие лиганды приводит к уменьшению частоты валентных колебаний карбонильных групп, причем вычисленные длины связей и величины частот ν_{CO} близки с экспериментальными, которые получены нами для родственных комплексов.

Таблица 2

Расчет методом DFT строения ряда комплексов $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$: D(Cr-L) и R(Cr-L) - энергия (ккал/моль) и длина связи металл-лиганд, ν_{CO} - частоты валентных колебаний карбонильных групп

Лиганд (L)	D(Cr-L)	R(Cr-L), Å	ν_{CO} , cm^{-1}
SMe_2	30.06	2.365	1874, 1916
MeS^+PMe_2	26.00	2.368	1885, 1924
PMe_3	46.30	2.305	1874, 1914
$\text{P}^+\text{Me}_2\text{SMe}$	42.35	2.288	1872, 1911
CO	58.80	1.845	1924, 1980

* Место координации Cr -L.

Эксперимент: ν_{CO} , cm^{-1} : L=CO 1922, 1992, L= Ph_2PSEt 1885, 1945.

Вычисленные методом DFT величины энергии связи металл-лиганд D(Cr-L) изменяются в менее широком интервале по сравнению с расчетами полуэмпирическим методом. Обращает на себя внимание чрезвычайная близость энергий связи металл-лиганд, полученных двумя методами. Энергия связи PMe_2SMe с металлом в комплексе по методу DFT составляет 42.35 ккал/моль, а по PM3(d) 48.15 ккал/моль. Согласно расчету комплексы со связью хром-фосфор по сравнению с комплексами со связью хром-сера характеризуются большими энер-

гиями связи металл-лиганд. Энергии связи металл-лиганд для бидентантного лиганда PMe_2SMe незначительно уменьшается по сравнению с энергиями связи металл-лиганд при координации с монодентантными соединениями PMe_3 и SMe_2 . Соседство второго гетероатома на 4 ккал/моль сокращает склонность к координации, как по фосфору, так и по сере. Комплекс PMe_2SMe с координацией металла по фосфору ($E = -2361.82257$ а.е.) еще в большей степени, нежели при расчете по методу PM3, на 16.35 ккал/моль стабильнее комплекса с координацией металла по сере ($E = -2361.79651$ а.е.), что несомненно затрудняет его образование.

Выводы

1. Впервые получены полные тиозфиры фосфинистой, фосфонистой, фосфористой и фосфорной кислоты с металлоорганическим (ферроценил, цимантренил) заместителем у атома серы.
2. Установлено, что трицимантренилтрифосфит в кристаллической фазе имеет необычную конфигурацию с цис-, гош- и транс- расположением цимантренилтиогрупп относительно неподеленной пары фосфора.
3. Впервые получены биядерные серосодержащие парамагнитные комплексы марганца на основе взаимодействия цимантрена с новыми тиозфирами кислот трехвалентного фосфора, содержащими металлоорганический фрагмент у атома серы.
4. Впервые проведено исследование взаимодействия тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с аренхромтрикарбонилами. Показано, что реакция замещения карбонильной группы аренхромтрикарбонила на тиозфиры кислот трехвалентного фосфора осуществляется только по схеме «непрямого» фотохимического замещения с образованием новых фосфорсеросодержащих органических соединений хрома со связью фосфор-хром.
5. Установлено, что при взаимодействии тиозфиров кислот трехвалентного фосфора с аренхромтрикарбонилами комплексы со связью сера-хром не образуются вследствие их малой стабильности по сравнению с комплексами со связью фосфор-хром. Согласно расчетов методом функционала плотности энергия связи фосфор-хром значительно превосходит энергию связи сера-хром.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Милоков В.А., Зверев А.В., Синяшин О.Г., Гинзбург А.Г., Супрунович С.В., Соколов В.И. Синтез 17-электронных комплексов марганца, содержащих металлоорганический фрагмент в свободно-радикальном лиганде.// Башкир.хим.жур. - 1995. - Т.2, № 3-4.-С. 17-19.
2. V.A.Milyukov, A.V.Zverev, S.M.Podlesnov, A.G.Ginzburg, V.I.Sokolov, O.G.Sinyashin. Synthesis of first representatives of trivalent phosphorus acids thioesters, containing organometallic fragment at the sulfur atom.//Abstracts of XIth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds (ICPCP-XI). - Kazan (Russia).- 1996. - P. 244.
3. O.G.Sinyashin, V.A.Milyukov, S.M.Podlesnov, A.V.Zverev. The thioesters of phosphorus(III) acids containing organometallic fragments by sulfur atom. Abstracts of Fifth international conference on heteroatom chemistry, 5-10 July 1998.- London, Canada.- P. 51.
4. V.A.Milyukov, S.M.Podlesnov, A.V.Zverev, O.G.Sinyashin. Organometallic thioesters of phosphorus (III) acids. Abstracts of XVIII International Conference on organometallic Chemistry, 16-21 August 1998. - Munich, Germany.- P. B90.
5. Милоков В.А., Зверев А.В., Подлеснов С.М., Синяшин О.Г. Химия стабильных металлоорганических радикалов со связью металл-сера.// 1998.- Казань, УНИПРЕСС.- Фонд научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ республики Татарстан. Конкурс проектов '96.- С. 214-225.
6. Vasily A.Milyukov, Alexander V.Zverev, Sergey M.Podlesnov, Dmitry B.Krivolapov, Igor A.Litvinov, Aidar T.Gubaidullin, Olga N.Kataeva, Allan G.Ginzburg, Oleg G.Sinyashin Novel organometallic derivatives of the thioesters of the trivalent phosphorus acids. Synthesis and structure.// European Journal of Inorganic chemistry.-2000.-№ 1.- P. 225-228.
7. V.V. Zverev, V.A. Milyukov, A.V. Zverev. Complexes of arenchromtricarboxyls with organophosphorusligands.// 2-nd V.A. Fock All-Russian School (conference) on Quantum and Computational Chemistry.-Novgorod.-2000.- Book of Abstracts.- P. 41-42.
8. Милоков В.А., Зверев А.В., Подлеснов С.М., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Катаева О.Н., Гинзбург А.Г., Синяшин О.Г. Синтез и структура новых ареновых комплексов хрома, содержащих в качестве лиганда полные тиоэфиры фосфористой кислоты.// ЖОХ.- 2000. - Т.70.-В.5.-С. 748-753.



Издательство «Эксцентр»
Без объявл. – 2000
Лицензия № 0307 от 8.06.2000

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16

Объем 1,2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 13.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Эксцентр»
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.